

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2002年8月8日 (08.08.2002)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 02/061187 A1

(51)国際特許分類7: D01F 6/38, 6/40

(21)国際出願番号: PCT/JP02/00543

(22)国際出願日: 2002年1月25日 (25.01.2002)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:

特願2001-20463 2001年1月29日 (29.01.2001) JP

特願2001-21333 2001年1月30日 (30.01.2001) JP

特願2001-26655 2001年2月2日 (02.02.2001) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 鎌淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市 北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 村田 照一 (MURATA,Shoichi) [JP/JP]; 〒676-0025 兵庫県 高砂市 西畠一丁目 16-23 Hyogo (JP). 西 信行 (NISHI,Nobuyuki) [JP/JP]; 〒676-0026 兵庫県 高砂市 高砂町沖浜町 4-3-23 Hyogo (JP). 長 謙一郎 (CHO,Kenichiro) [JP/JP]; 〒675-0067 兵庫県 加古川市 加古川町河原 277-1 シティパーク加古川 409 Hyogo (JP). 横江 雅章 (YOKO, Masaaki) [JP/JP]; 〒675-0014 兵庫県 加古川市 野口町古大内 349-33 Hyogo (JP). 小西 章雄 (KONISHI,Akio) [JP/JP]; 〒675-0131 兵庫県 加古川市 別府町新野辺 90-79 Hyogo (JP).

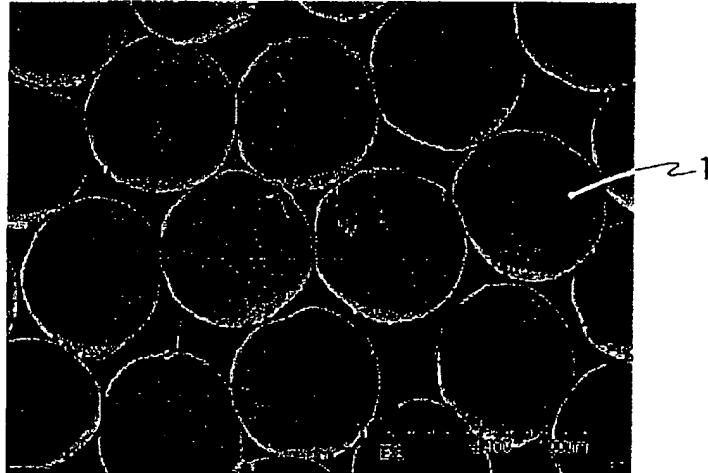
(74)代理人: 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市 中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (JP).

(81)指定国(国内): CN, KR, US.

[続葉有]

(54)Title: ARTIFICIAL HAIR AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54)発明の名称: 人工毛髪およびその製造法



WO 02/061187 A1

(57)Abstract: An artificial hair which comprises a fiber prepared from an acrylic polymer comprising 40 to 74 wt % of acrylonitrile, 25 to 59 wt % of vinylidene chloride and 1 to 5 wt % of a sulfonic acid group containing vinyl monomer copolymerizable with above monomers and having a gloss contrast of 0.88 or more, a knot strength of 0.5 cN/dtex and an average fineness of a single fiber of 30 to 1000 dtex; and a method for producing the artificial hair which comprises incorporating 5 to 20 parts by weight of water into 100 parts by weight of a polymer solution comprising the above acrylic polymer and a good solvent therefor to prepare a spinning stock solution, subjecting the stock solution to a wet spinning to prepare a fiber, subjecting the fiber to a stretching treatment by a factor of 2.5 to 12, and then to a softening treatment by a softening percentage of 15 % or more. The artificial hair is improved in processability, such as hair cutting in a machining step in manufacturing a tress or during setting a hair to a skin in manufacturing a wig or toupee.

[続葉有]



(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(DE, GB, IT).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

アクリロニトリル40～74重量%、塩化ビニリデン25～59重量%、およびこれらと共重合可能なスルホン酸基含有ビニル単量体1～5重量%からなるアクリル系重合体と良溶剤からなる重合体溶液に、該重合体重量100重量部に対し5～20重量%の水を含有してなる紡糸原液を湿式紡糸により纖維化を行い、ついで全延伸倍率2.5～12倍で延伸処理し、全緩和率が15%以上となるように緩和処理を行う。光沢コントラストが0.88以上かつ結節強度が0.5cN/dtex以上、単纖維の平均纖度が30～100dtexである人工毛髪が得られる。みの毛作製のミシン工程での毛切れ、ウイッグやツーペ作成時のスキン植毛時の毛切れ等の加工性が改良される。

## 明 紹 田 書

## 人工毛髪およびその製造法

## 技術分野

本発明は、かつら、ヘアピース、ウィービングなどの頭髪装飾品や人形用ヘアなどに用いられる人工毛髪およびその製造法に関する。さらに詳しくは、アクリロニトリル、塩化ビニリデンおよびこれらと共に重合可能なスルホン酸含有ビニル単量体からなるアクリル系重合体を用いて製造した繊維製の人工毛髪であって、表面光沢が良好であり、結節強度に優れ、ウィッグやツーペの加工性に適し、さらにセット性が良く、かつヘアスタイラビリティ（かつらなどにした場合に種々のヘアスタイルを作ることができるヘア特性）が良好な人工毛髪およびその製造法に関する。

## 背景技術

従来より、頭髪素材に要求される品質として、カール形状、光沢や発色に関する外観、櫛通りやスタイラビリティに関するヘアケア性、染色性、ハックリング性、カールセット性、ミシン加工やスキン植毛に関する加工特性、ボリューム感、触感や難燃性がある。

現在、市販されている毛髪素材のうち、ポリプロピレンやポリエステルからなる毛髪素材（繊維）の場合、難燃性が劣り、塩化ビニルや塩化ビニリデンを用いた毛髪素材の場合、染色性や単位重量あたりのボリューム感が劣る。

前記要求特性を満足する代表的な素材として、人毛、アクリロニトリルと塩化ビニルを共重合したアクリル系繊維からなる人工毛髪が知られている。しかしながら、人毛を素材として利用する場合は、原料入手やヘア長

に難点がある。塩化ビニルは、高圧ガスであるため、工業的な取り扱いが容易でなく、アクリル系共重合体の製造には装置上の制約が多いため、普及が阻まれている。また、アクリロニトリルと塩化ビニルを共重合して得られるアクリル系繊維は、商品によっては、光沢、発色性および風合い面でバランスが取れ、かつ難燃性を有するという特性を有している。しかし、セットしたカール形状が経時に変化することからセット性に難があり、また、現行のアクリル系繊維のヘアスタイルでは満足できないヘアスタイルの要求があるため、その改善が望まれている。

一方、塩化ビニルの代わりに塩化ビニリデンを用いると、製造装置上の制約が少ないばかりでなく、重合性が塩化ビニルより良好であり、かつ難燃性の面でより優れているなどの利点が多い。しかし、塩化ビニリデン25重量%以上を共重合したアクリル系共重合体からなる繊維の湿式紡糸による製造の場合には、その溶剤として有機溶媒が多く用いられるが、とくに良溶媒を使用したとき、ノズルスリットから吐出された紡糸原液は凝固液と相互拡散を起こしながら凝固するため、繊維の纖度が大きくなるにつれ繊維内構造が不均一になる結果、繊維内部にボイドが残りやすい。そのため、通常30デシテックス未満のような細い纖度の場合にしか良好な光沢を得ることができない。

たとえば、塩化ビニリデンを共重合させたアクリル系共重合体からなる繊維については、特開昭48-77122号公報がある。該公報では、紡糸原液に水を添加することにより、繊維構造を緻密にして光沢改良を図る製造法が提案されているが、アクリロニトリルを80重量%以上含む重合体であるため、難燃性に優れるものではない。

また、特開昭51-4324号公報では、アクリルアミドやメタクリルアミドなどのビニル基含有アミド化合物へスルホン酸基を導入した単量体を0.1~10重量%共重合したアクリル系繊維の製造法を提案し、細い

織度における光沢の改良を図っている。しかし、毛髪素材として適するような太い織度では光沢の良好な繊維は得られていない。しかも、塩化ビニリデン25重量%以上を共重してなるアクリル系共重合体を湿式紡糸して得られる繊維は、結節強度が低く繊維特性上ウィッグやツーペ作製時のスキン植毛時の毛切れが多く加工しにくいという欠点を有しており、とくに太い織度ではその傾向が顕著になる。

結節強度を改良する方法としては、特開昭48-61727号公報に開示されている方法がある。該公報に開示されている方法は、以下の工程からなる。すなわち、慣用法の湿式紡糸で得られるトウを熱水雰囲気下で延伸して加熱ロールを通過させたのち、飽和水蒸気で満たされた水蒸気ゾーンでさらに延伸を加える。その後再び飽和水蒸気で満たされた水蒸気ゾーンで先のゾーンの巻き取り速度より遅い速度の加熱ローラーを用いて巻き取り、ついで冷却ロールを経る。しかしながら、該方法では結節強度を満足するような条件下では光沢の良好な太い織度の繊維は得られていない。

その理由について、本発明者らは、以下のように考えている。すなわち、良溶剤を用いる繊維の湿式紡糸では、通常熱水浴中で延伸した繊維は、繊維断面内部のボイドにより失透しているため、その後の加熱ロール工程で光沢を発現させることができるものの、さらにその後の飽和水蒸気雰囲気下でトウを湿らせた状態で緩和すると消滅していたボイドが再び発現するため、光沢低下が引き起こされる。さらに詳しく述べると、前述したように、繊維内のボイドは、もともと太い織度になるにつれ、凝固の不均一性が顕著になって、数および大きさが増大傾向にあるため、残りやすい。発生したボイドは、主に熱水浴中の延伸により引き伸ばされて、繊維軸と垂直方向に存在するボイド部の径が小さくなり、さらに乾燥のための加熱によって生じる収縮力と焼き潰し効果により、数や大きさが見かけ上減少する。しかし、該技術では、緩和時にはトウが湿り状態にあるため、繊

維表面の過剰な熱水の作用により可塑化されてポリマー分子の動きが促進され、焼き潰しされた纖維内のボイドが再び顕在化し、それらのボイドによる光の乱反射が纖維内部で生じるために光沢低下が起きたと考えられる。

したがって、難燃性に有利であり、かつ共重合体の製造上の制約が少ないアクリロニトリルと塩化ビニリデンを主成分としてなる人工毛髪において、かかる技術課題があるため、30デシテックスをこえるような太い纖維では品質が満足できなかったのが実状である。その結果、良好な光沢が要求され、さらには一定以上の結節強度を必要とする太い纖度の用途であるツーペやウィッグへの展開には限界がみられていた。

すなわち、本発明の目的は、アクリロニトリルと塩化ビニリデンを主成分として共重合して得られるアクリル系重合体からなる纖維であって、頭髪素材の要求特性である光沢が良好であり、さらには一定以上の結節強度に改良されウィッグやツーペへの加工性が良い人工毛髪の提供にある。

さらには、頭髪装飾品などに用いられる人工毛髪として、セット性がよく、高いヘアスタイラビリティを有し、頭髪装飾品などの毛髪素材として用いることで、バラエティに富んだ商品企画を可能とする人工毛髪を提供することにある。

### 発明の開示

そこでかかる人工毛髪を得るために、アクリロニトリルと塩化ビニリデンを主成分として得られる重合体と良溶剤からなる重合体溶液を紡糸するが、乾式紡糸に比べて纖維内残存溶剂量の少ない湿式紡糸法が採用できる。その際、細い纖度に比べ湿式紡糸時の凝固纖維の構造をできるだけ均一にするため、①重合体の凝固特性の改良、および②紡糸原液の調整という2方法の組合せにより、紡糸原液から凝固浴への溶剤拡散および凝固浴から紡糸原液への凝固剤すなわち水の拡散バランスをうまく調節するこ

とで、太い繊度における光沢の改良を図った。

また、ウィッグやツーペへの加工性改良には、所定の緩和率を乾燥後に付与することで結節強度の向上を図ることにより、目的の人工毛髪が得られることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明はアクリロニトリル40～74重量%、塩化ビニリデン25～59重量%、および、これらと共に重合可能なスルホン酸基含有ビニル単量体1～5重量%からなるアクリル系重合体から得られる繊維からなり、繊維の光沢コントラストが0.88以上であり、かつ単繊維の平均繊度が30～100デシテックスである人工毛髪に関する。

前記人工毛髪において、繊維の結節強度が0.5cN/デシテックス以上であることが好ましい。

前記人工毛髪において、繊維が良溶媒を用いた湿式紡糸法により得られるものであることが好ましい。

前記人工毛髪において、良溶媒が、ジメチルホルムアミド（以下DMFと記す）、ジメチルアセトアミド（以下DMAcと記す）およびジメチルスルホキシド（以下DMSOと記す）よりなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。

また、本発明は、アクリロニトリル40～74重量%、塩化ビニリデン25～59重量%、および、これらと共に重合可能なスルホン酸基含有ビニル単量体1～5重量%からなるアクリル系重合体と、良溶剤とからなる重合体溶液に、該重合体重量100重量部に対し3～25重量部の水を含有してなる紡糸原液を調製する工程、該紡糸原液を湿式紡糸により繊維化する工程、繊維を全延伸比が2.5～1.2倍となるように延伸処理する工程、および、全緩和率が15%以上となるように緩和処理する工程からなる人工毛髪の製造法に関する。

前記人工毛髪の製造法において、2回以上に分割して緩和処理すること

が好ましい。

前記人工毛髪の製造法において、纖維を乾燥させたのち、加圧および／または過熱状態にある水蒸気雰囲気下で緩和処理することが好ましい。

前記人工毛髪の製造法において、水蒸気雰囲気下の温度が120～200°Cであることが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、纖維断面における円形充実度および凹部の凹み度の測定方法を説明するための図である。

図2は、実施例5で製造された纖維束の切断面を走査型電子顕微鏡で撮影した写真である。

図3は、比較例6で製造された纖維束の切断面を走査型電子顕微鏡で撮影した写真である。

図4は、比較例4で製造された纖維束の切断面を走査型電子顕微鏡で撮影した写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の人工毛髪は、アクリロニトリル40～74重量%および塩化ビニリデン25～59重量%、好ましくはアクリロニトリル44～69重量%および塩化ビニリデン30～55重量%、さらに好ましくはアクリロニトリル46～63重量%および塩化ビニリデン36～53重量%からなるアクリル系重合体を用いた纖維である。塩化ビニリデンの組成が25重量%未満であると難燃性が不足がちになり、アクリロニトリルが40重量%未満であると耐熱性に関わるカールの熱セット温度上限が低下する結果、加工温度域が狭くなつて取扱い難くなつたり、カール形態保持性が低下する。また、前記塩化ビニリデンを使用するのは、塩化ビニルに比べ、少な

い量の共重合体で難燃性が得られ、重合性に富むため重合体への転化率が高く、製造装置上の制約が少ないためである。塩化ビニリデンのかわりに、たとえば塩化ビニルを使用すると、高圧ガス対応の特殊装置が必要となつて製造装置に制約をうけるため、好ましくない。また、臭化ビニルや臭化ビニリデンを使用すると、共重合体の耐光性がわるく、また、原料コストが高く、塩化ビニリデンに比べて汎用性に劣るため、好ましくない。

繊維光沢を良好にする1つの手立てとして、重合体の紡糸時の凝固特性を改良する方法、すなわち、重合体の凝固速度を遅くする方法が考えられる。凝固速度を遅くするには、凝固剤となる水との親和性を増す方法が考えられる。本発明では、重合体への親水基の導入量を増やすために、一定量の共重合可能なスルホン酸基含有ビニル単量体を共重合させる。本発明の人工毛髪の製造に使用される前記アクリル系重合体は、アクリロニトリル、塩化ビニリデンおよびこれらと共に重合可能なスルホン酸基含有ビニル系単量体の3元以上の共重合体であるため、親水性が増して凝固速度が遅くなる結果、凝固構造が均一化しやすい。

前記スルホン酸基含有ビニル単量体としては、たとえば、メタリルスルホン酸、アリルスルホン酸、イソプレンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸やスルホフェニルメタリルエーテルなどに代表されるスルホン酸基含有ビニル単量体、またはそれらのナトリウム、カリウムやアンモニウム塩などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

前記共重合可能なスルホン酸基含有ビニル単量体の共重合割合は、1～5重量%、好ましくは1.3～4重量%、さらに好ましくは1.5～3.5重量%である。前記単量体の共重合割合が1重量%未満であると、紡糸時に紡糸原液を吐出成形した繊維内にマクロボイドが発生して光沢低下を招き、5重量%をこえると、溶剤への溶解性低下または増粘傾向によ

り纖維化が困難となる。

本発明に用いられるアクリル系重合体は、前記組成の単量体から乳化重合、懸濁重合、溶液重合などにより製造されるが、前記単量体の組成を満足する範囲で、他に1種以上のビニル単量体を共重合した組成とすることができます。このとき、前記他に1種以上の共重合できるビニル単量体の共重合割合は、10重量%以下であることが好ましい。

前記他に1種以上の共重合できるビニル単量体としては、たとえば、アクリル酸やメタクリル酸の低級アルキルエステル；N-またはN, N-アルキル置換したアミノアルキルエステルやグリシジルエステル；アクリルアミドやメタクリルアミド、およびそれらのN-またはN, N-アルキル置換体；アクリル酸、メタクリル酸やイタコン酸などに代表されるカルボキシル基含有ビニル単量体、およびこれらのナトリウム、カリウムまたはアンモニウム塩などのアニオン性ビニル単量体；アクリル酸やメタクリル酸の4級化アミノアルキルエステルをはじめとするカチオン性ビニル単量体；ビニル基含有低級アルキルエーテル；酢酸ビニルに代表されるビニル基含有低級カルボン酸エステル；臭化ビニル、青化ビニリデン、臭化ビニリデンや塩化ビニルがあげられるが、これら単量体に限定されるものではない。

また、本発明に使用されるアクリル系重合体は、前記単量体組成からなる共重合体と該共重合体の溶剤に可溶な他の重合体との混合組成であってもよい。たとえば、溶剤に可溶な該共重合体と単量体組成は同じでも異なる組成割合や異なる重合度を有する別の重合体、あるいは、該共重合体とは単量体組成が異なる2成分系以上の共重合体やホモポリマーを混合しても良い。重合体混合物中の成分は、塩化ビニリデン単位の割合が25重量%以上あれば、本発明の効果を阻害しない。また、全重合体に含まれる各単量体単位の割合は、前記単量体の組成を満足する範囲であることが好ま

しい。

前記重合体は3元以上の共重合体となるが、纖維化に当たっては、公知のアクリル系重合体の良溶剤であるDMAc、DMFあるいはDMSOを用いて前記アクリル系共重合体を溶解した溶液を、紡糸原液として用いることができる。また、アクリロニトリルの共重合割合が55重量%以下の場合は、アセトンも溶剤として該共重合体の溶液とすることができる、紡糸原液として用いることができる。好ましくは良溶剤であるDMAc、DMFあるいはDMSOが用いられる。

良溶剤を用いると、耐熱性の高いアクリロニトリルの共重合割合の多い重合体を容易に溶解することができるだけではなく、アクリロニトリルの割合が少ない共重合も溶解することができ、組成範囲の広い重合体が溶解できるという利点がある。また、そればかりではなく、湿式紡糸時の凝固において纖維状に吐出された紡糸原液は、溶剤と凝固浴の組成である凝固剤と相互拡散する結果、ノズルスリット形状に比較的忠実な纖維断面が得られるため、カールセット性に効果のある円形断面あるいは嵩性やソフト感を与える異形断面などの任意の纖維断面が再現良く容易に得られるという利点がある。

一方、アセトンを溶剤とした場合は、前述したようにアクリロニトリルの重合割合の範囲が限定されるという問題がある。また、湿式紡糸時の凝固において、纖維内にある溶剤が外部の凝固浴へ拡散する一方拡散の割合が多くなる結果、凝固で纖維表面（纖維断面の外周部）が固定されるため、体積収縮を起こして円形断面が得られ難く、また他の異形断面でもノズルスリット形状からやや形を異にした断面しか得られないなどの課題があり、極めて限定された特定の条件を見出す工夫が必要となる。

紡糸原液濃度は、共重合体の重合度や組成割合にもよるが、一般に20～35重量%、40℃における回転粘度計（B型粘度計）による測定値で

30～800デシパスカル・秒、さらには50～500デシパスカル・秒に調整されることが、繊維の光沢および製造工程上の取扱いという面から好ましい。前記粘度が30デシパスカル・秒に満たない場合、繊維物性が低下したり、繊維の製造上、失透回復に支障をきたすおそれがある。すなわち、粘度が低いと溶媒の凝固浴への拡散が速くなる結果、不均一凝固となって大きいボイドが発生しやすくなり、のちの乾燥工程での焼潰しでも光沢は向上しにくくなるおそれがある。一方、粘度が800デシパスカルをこえる場合、粘性増加により脱泡が困難になったり、原液濾過時の濾過圧上昇が著しくなり、ハンドリング上の問題が生じやすくなる。また、繊維断面の円形充実度の面からは50デシパスカル以上、より好ましくは150デシパスカル以上であることが好ましい。

衣料などに使用される一般の細い繊度の繊維に比べて毛髪素材となる太い繊度の繊維は、湿式紡糸時に繊維断面内にボイドが発生して光沢低下を来たす。しかし、前述のような凝固特性を改良したアクリル系重合体を使用し、さらに水を前記重合体100重量部に対して3～25重量部含有した紡糸原液を湿式紡糸すると、繊維光沢が向上し好ましい結果が得られる。また、より均質な円形充実度の高い断面形状を有する繊維が得られ、水洗後の繊維中の残溶剤含率が低下する。紡糸原液中の水の含量は、前記アクリル系重合体100重量部に対して5～20重量部であることがさらに好ましい。

理由としては、水の添加により凝固構造の変化が緩慢になる結果、繊維断面の構造において多数の小さいボイドとなってより均質さが増し、乾燥工程でのミクロボイドの焼潰しが行き届くためと考えられる。水の含有量が3重量部に満たない場合は、繊維光沢の低下を招き、25重量部をこえると紡糸原液のゲル化が起こり易く、原液安定性がわるくなつて紡糸性の面から好ましくない。紡糸原液中に水を含有させる方法としては、(1)

前記アクリル系重合体の溶剤溶液に添加、(2)前記アクリル系重合体を溶解する溶剤として水分を含有する溶剤を使用、(3)前記アクリル系重合体の含有水分を利用、あるいは(4)他の添加剤と共に混合した水を利用などが挙げられる。これらを2種以上組合せてもよい。

なお、紡糸原液には、纖維特性を改良するための添加剤などが含まれていても、本発明の実施に当たり支障のない範囲であれば、とくに制限されるものではない。前記添加剤としては、たとえば、光沢調整のための二酸化チタン、二酸化ケイ素や酢酸セルロースをはじめとするセルロース誘導体のエステルやエーテル、有機や無機の顔料あるいは染料による着色剤、耐光性や耐熱性向上のための安定剤などがあげられる。

脱泡処理などを行なって調整された紡糸原液は、該原液で使用した溶剤の水溶液からなる凝固浴に、紡糸ノズルを通してエアギャップ紡糸あるいは直接凝固浴への吐出により纖維化される。纖維断面を緻密にし、円形充実度を上げるために、オリフィスの形状が円形の紡糸ノズルを通して紡糸ノズルドラフト0.3～1.2程度で紡出することが好ましい。

紡糸原液条件にもよるが、凝固浴条件としては、良溶剤では一般に、濃度40～70重量%、温度5～40℃が適用でき、アセトンの場合は、濃度15～50重量%、温度5～40℃が適用できる。また、溶媒としてアセトンを使用して高い円形充実度を得るには、温度15℃以下、アセトン濃度50～75重量%の条件下で紡糸することが好ましい。凝固浴の溶媒濃度が低すぎると、凝固が速くなつて凝固構造が粗になりマクロポイドを形成する結果、光沢が低下する傾向があり、高すぎると、紡糸ノズルを通して吐出形成してできた纖維の強力が低く、巻き取りローラーへの巻き取りが困難になる傾向がある。また、凝固浴の温度が低すぎると凝固が遅れる傾向にあり、高すぎると凝固時の溶剤と水の相互拡散が促進され、凝固構造が粗になつたり、ゲル状纖維の強力が低くなつて巻き取りロールへの

巻き取りが困難になる傾向がある。

ついで、纖維を前記凝固浴の溶剤濃度よりもさらに薄い水溶液あるいは30℃以上とくには40～60℃の温水、または、60℃以上の熱水浴あるいは沸騰水浴へと導き、脱溶剤、水洗や延伸、必要により延伸後の緩和を行なう。このときの合計延伸比は、紡糸凝固浴における巻取り速度の2～10倍、とくには3～8倍が好ましく、延伸は分割して配分してもよい。

ついで、纖維に工程油剤を付着させて乾燥させる。工程油剤は、静電防止、纖維の膠着防止や風合い改良を目的として用いられるが、成分は公知の油剤で充分である。乾燥温度としては110～190℃、とくには110～160℃が好ましいが、とくに限定されるものではない。乾燥した纖維は、そののち必要によりさらに延伸され、その延伸比は1～4倍が好ましい。乾燥前の延伸を含めた全延伸比は、紡糸凝固浴における巻取り速度の2.5～12倍になる。全延伸比が2.5倍に満たない場合、纖維物性が低くなつて加工や取り扱いが難しく、カール特性を始めとする美容特性がわるくなる傾向があり、12倍をこえると、纖維製造工程で单糸切れが発生し易く工程トラブルが多発する傾向がある。

乾燥あるいは延伸して得られた纖維は、さらに、15%以上の緩和処理が施される。緩和処理は、高温、たとえば150～200℃、とくには150～190℃の乾熱もしくは過熱水蒸気雰囲気下、および／または、120～180℃の0.05～0.4 MPa、とくには0.1～4 MPaの加圧水蒸気もしくは加熱・加圧水蒸気雰囲気下で行なわれる。これによつて、結節強度の向上した目的の纖維を得ることができるが、緩和処理による結節強度改良を確実にするためには、少なくとも加圧および／または過熱および／または加熱・加圧状態にある水蒸気雰囲気下で15%以上の緩和を行うなうことが好ましい。このとき、水蒸気雰囲気下の温度が低すぎると、目的の緩和率が得難くなる結果、結節強度が不足する傾向があり、

高すぎると、纖維の熱着色が進む結果、纖維が変色する傾向がある。

緩和処理は一度に実施してもよいが、2回以上に分けて行なうことがより好ましい。とくに乾燥前の緩和は、物性向上に影響の大きい乾燥後の延伸比を上げるのに有効である。ただし、2回以上行なう緩和処理では、乾燥前の緩和は全緩和の半分以下とすることが好ましい。乾燥前に全緩和の半分以上を終わらせてしまうと、乾燥時の焼き潰し効果が低下する結果、光沢の向上が期待できない傾向がある。

ここで緩和率の合計を意味する全緩和率は、各延伸比を乗じた積、すなわち全延伸比の値を100としたとき、その値に対する割合で表したもので、15%以上である。20%以上で効果は顕著となり、25%以上でより好ましい結果が得られる。全緩和率が15%未満であると結節強度が0.5cN/デシテックス未満となる結果、ウィッグやツーペなどへの加工時に毛切れを来たす。一方、上限はとくに限定されないが、染色時の失透が起こらない範囲であれば良く、目安では40%以下、好ましくは35%以下、とくに好ましくは30%以下である。

纖度は、人毛との対比や外観、触感および櫛通りの点から、30~100デシテックスである。好ましくは40~80デシテックス、より好ましくは45~70デシテックス、とくに好ましくは45~60デシテックスである。30デシテックス未満であると、ヘアの触感として柔らかすぎハックリングロスやコーミングによる絡みが多くなり、また、100デシテックスをこえると重量当りのヘア構成本数が減ってボリューム感が減少したり粗硬となる結果、不自然なヘアスタイルになり、いずれも頭髪素材としては好ましくない。ここで、纖度とは単纖維の平均値を意味し、纖維束内に30デシテックス未満や100デシテックスをこえるような纖維が混在していてもよく、あるいは纖度分布のピークが2つ以上あってもよく、とくに限定されるものではない。

繊維の表面光沢については、入射角 75 度で照射した光に対する 0 ~ 90 度にわたる反射光の割合から求められる光沢コントラストが、0.88 ~ 0.99 であることが好ましい。より好ましくは 0.90 以上であり、さらに好ましくは 0.92 以上である。光沢コントラストが 0.88 未満であると、表面光沢が不足するため、毛髪素材への適用が不都合となり、0.80 未満に至っては死に毛調になって違和感すら感じられ、本発明の目的から大きく外れる。また、光沢コントラストが 1.0 に達すると、鏡面光沢である人工的な光沢になり、自然な光沢が要求される毛髪素材としては品位が下がり、人工毛髪として着用するには違和感がある。

ここで、光沢コントラストは、下記式（1）によって計算される。

$$G = (S - d) / S \quad (1)$$

式（1）において、G は光沢コントラスト、S は最大光沢度（ピーク値）、d は法線方向の光沢度である。

従来の塩化ビニリデンを用いたアクリル系繊維の場合、光沢コントラストを 0.80 以上にするためには、良溶媒を使用した湿式紡糸では纖度を 25 デシテックス以下にすることが必要であり、それ以上の纖度では、凝固時にポイドが含有されるために、光沢コントラストをあげることは困難であった。本発明の人工毛髪は、単纖維の纖度が 30 ~ 100 デシテックスと太いにもかかわらず、光沢コントラストが 0.80 以上であり、従来存在しなかったものである。

繊維の結節強度としては、前述したように、頭髪素材の加工性、取扱い性の点から、好ましくは 0.5 cN/デシテックス以上、より好ましくは 0.7 cN/デシテックス以上、さらに好ましくは 0.9 cN/デシテックス以上である。結節強度が 0.5 cN/デシテックス未満であると、ハックリングロスの増加、コーミング時に絡まった繊維の毛切れの発生などの問題が多くなる傾向がある。さらに、みの毛作製工程において、繊維

の折返し後のミシン掛けで纖維が折れる結果、みの毛からの脱毛が多くなる、あるいは、植毛針によるスキン植毛時に毛切れが発生するなどの問題が多くなる傾向がある。一方、上限についてはとくに限定されるものでない。

また、纖維断面形状としては、円、8、△、Y、T、+、\*やその他の異型あるいは中空やスキン・コア構造が一般に採用でき、各種断面がミックスされていても良い。また、纖維側面形状も凹部や凸部による皺形状とそのピッチや深さあるいは皺方向なども、とくに限定されるものではない。

ただし、単纖維のカール発現性向上を顕著にするには、纖維断面の円形充実度が平均0.8以上であることが、カール保持性すなわちセット性およびヘアスタイラビリティのバランスの点から好ましく、より好ましくは0.85以上である。円形充実度が0.8未満（たとえば、橢円～扁平状態の断面形状）であると、熱セットしたカールは自重による伸びが大きくなつて目的のカール発現が得にくくなる。また、カール発現性のみの向上であれば、円形充実度が0.8未満であるY字や十字の纖維断面形状でも目的は達成できるものもあるが、触感上ガサツキや粗硬感があり、ヘアスタイラビリティもわるくなる結果、品質バランスが崩れ、ヘア特性としては好ましくない。したがって、セット性とヘアスタイラビリティでバランスがとれた人工毛髪としては、円形充実度が重要な要素となる。

ここでいう纖維断面の円形充実度とは、纖維軸に垂直な纖維断面において、互いに平行な2本の接線間の距離を纖維幅長とした場合に、当該纖維断面における纖維幅長のうちの最大幅長（たとえば、図1中の接線M<sub>1</sub>およびM<sub>2</sub>間の距離A）を直径とする円の面積（R）に対する当該纖維断面の面積（F）の割合を意味し、下記式（2）によって求められる値である。

（円形充実度） =

（纖維断面面積） / （最大幅長を直径とする円の面積） (2)

ただし、纖維断面の中央部が中空構造のO字断面や扁平断面が変形した中央部に空洞を有するC字断面のような構造は、充実した纖維断面の対象外となる。纖維断面外周に凹部がある場合は、図1に示すように、該凹部(H)に最も近く、かつ纖維断面を横断しない接線(N<sub>1</sub>)と該接線(N<sub>1</sub>)に平行なもう1つの接線(N<sub>2</sub>)で挟まれる纖維幅長(B)に対する比率(%)を凹み度hとしたとき、凹み度(h%)が20%以下であればよい。なお、前記凹み度(h%)は下記式(3)により求められる。

$$\text{凹み度 (h\%)} = 100 \times (b/B) \quad (3)$$

その理由としては、たとえばO字断面やC字断面のように纖維断面内部に大きな空洞や凹みが存在すると、洗髪やコーミングなどの外力により、纖維に折れ、潰れ、フィブリル化などを生じやすく、毛髪素材としての品格が低下するためである。

なお、人工毛髪として利用するための着色は、紡糸原液への染料や顔料の添加以外に、紡糸工程中のゲル染色、さらには緩和処理前や緩和処理後の染色によっても容易に行なうことができ、とくに限定されない。また、風合い、ヘアのサラサラ感、櫛通りやヘアの平滑性付与のための油剤付着も、公知各種油剤を任意に利用することも可能である。

以下、本発明を実施例、比較例に基づき、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。また、用いた化学組成の%表示は、全て重量%を示し、部は、全て重量部を示す。さらに、纖維の製造工程における全延伸倍率は、小数点2桁目は4捨5入した値を、全緩和率は、小数点1桁目を4捨5入した値とした。なお、実施例の説明に先立ち、サンプル調整や評価法については、以下の方法で実施した。

(原液粘度)

単一円筒型回転粘度計ビスマトロン型式VSA(芝浦システム(株))を使用して、原液温度40℃で測定した。

## (纖度)

オートバイプロ式纖度測定器 DENIER COMPUTER タイプDC-11（サーチ（株）製）を使用して測定し、30個のサンプルの測定値の平均値とした。

## (結節強度)

JIS L 1069-1995 6. 2. 1に準じて測定し、30個のサンプルの測定値の平均値とした。

## (光沢コントラスト)

自動変角光度計 GONIOPHOTOMETER GP-200型（（株）村上色彩技術研究所製）を使用して測定した。光源としてはハロゲンランプの光を使用した。C光源用変換フィルターを通して、コーミングして整毛した纖維束の纖維長さ方向に、光束径21mm、入射角75度で光を照射した。この照射光に対し、反射角0～90度にわたって受光径13.6mmで反射光を受光して反射率を測定した。受光器は、光電子増倍管（受光素子・サイドオン型光電子増倍管 R6355）からなる。ただし、受光の標準は、屈折率1.518標準板（入射角75度のフレネル係数 $25.6 \times 10^{-2}$ ）を使用し、このときの反射率を96.9%とした。光沢コントラストは、試料の法線方向（0度）の値をd（%）、最大ピーク値をS（%）としたとき、光沢コントラストGを式（1）から求めた。

$$G = (S - d) / S \quad (1)$$

## (円形充実度)

直径2mm程度の纖維束をエポキシ系接着剤で固定し、纖維束に対して垂直方向に切断して纖維断面観察用サンプルとして数個準備した。サンプルは、纖維束の切断面をイオンコーティングIB-3型（（株）エイコーエンジニアリング製）でAu蒸着したのち、走査型電子顕微鏡 S-3500N型（（株）日立製作所製）を使用して纖維断面写真撮影を行なった。纖

維断面1つ1つについて、たとえば図1のごとく、最大幅長（A）と面積（F）を測定して、下記式により円形充実度を求め、20個の纖維断面について平均値を求めた。なお、纖維断面の最大幅長（A）や面積（F）は、画像処理ソフト Image-Hyper II ((株)インタークエスト) を使用して求めた。

$$\begin{aligned} \text{(円形充実度)} &= (\text{纖維断面積} / \text{最大幅長を直径とする円の面積}) \\ &= 4F / (A^2 \pi) \end{aligned}$$

#### (みの毛作製)

纖維束をハックリングして纖維長31cmに切り揃えた。3連のミシンからなるみの毛作製ミシンを用いて供給量28g/100cmで纖維端より3cmの距離を1番目のミシンである2本針で縫い込んだ。縫い込んだ2本の糸の幅のほぼ中央部を折り込んで、2番目のミシンで先の縫い糸部付近の上から1本針で続けて縫い込んだ。さらに折り返し部より3mm程度再度折り返して、3番目のミシンの1本針で縫い込むことにより、折り返し部を固定し、みの毛を作製した。このときの毛長は約27~28cmとなる。

#### (カールセット性評価)

作製したみの毛は12.5cm幅に切断した。切断したみの毛よりも広いペーパーにみの毛を置いた状態で、櫛で梳いて纖維を平行に揃え、みの毛の縫い糸方向に直径3.2mmのアルミニウム製パイプを当ててペーパーと共にみの毛をパイプに巻き付け、弛まないようにペーパーを粘着テープで固定した。所定の温度に調節した均熱オーブンに、みの毛を巻き付けたパイプを入れて60分間熱セットし、その後、室温で冷却してカールセットしたみの毛を取出した。カールセットしたみの毛は、縫い糸を水平に保ち、垂れ下げた纖維は縫い糸方向に6分割して、それぞれの束毎にカール形状を整え、縫い糸から各毛束のカールの先端までの距離を経時で測定

してカール特性を測定した。6個のサンプルについて、各カール毛束の縫い糸からカールした毛束先端の距離を求め、その平均値によってカールセット性を評価した。値が小さいほどカール形状が保持されていることを示す。

### 実施例 1

ゲージ圧0.1 MPa程度の圧力に耐え得る簡易圧力容器中で、アクリロニトリル51.5重量%、塩化ビニリデン47重量%、スチレンスルホン酸ナトリウム1.5重量%からなるモノマー混合物を、レドックス系触媒を使用して乳化重合させて共重合体を得た。この共重合体を、塩析、沈殿、分離、水洗などの操作を行なって充分に乾燥させたのち粉碎した。

なお、原料として塩化ビニルを含む場合には、原料の取扱が開放系容器ではできないため、高圧ガス対応装置の使用となり、0.4~1 MPaの圧力に耐える圧力容器が常用され、塩化ビニルモノマーの原料供給元から重合が終わるまですべての操作が密閉系での取扱となる。それに対して、塩化ビニルの代りに塩化ビニリデンを原料として使用すると、簡易圧力容器の使用が可能であり、開放系での計量や移液が可能であるなどの取扱いが容易になるという利点がある。

得られた共重合体をDMFに溶解し、さらに水を該共重合体100部に対して10部添加し、混合・攪拌後、減圧脱泡を行なって濃度23重量%に調整し、紡糸原液を得た。得られた原液の粘度は290デシパスカル・秒であった。

得られた原液を紡糸ノズル（孔径0.35mm、孔数50個）を通して、10℃、58重量%DMF水溶液からなる凝固浴へ紡出した。ついで紡糸した繊維を、45℃の30重量%DMF水溶液からなる浴へ導いて2.7倍に延伸し、さらに70℃の15重量%DMF水溶液からなる浴で1.5倍に延伸した。その後、90℃で水洗して145℃で乾燥させ、引き続

き1.5倍に延伸し、全延伸比を6.1倍とした。ついで、190℃の過熱水蒸気雰囲気下で緊張を保ったまま、24%の緩和処理を施した。

得られた纖維は、纖度55デシテックス、光沢コントラスト0.90、結節強度0.77cN/デシテックス、円形充実度0.72であった。

この纖維でみの毛を作製した結果、比較として用いたアクリロニトリルと塩化ビニルを共重合して得られるアクリル系纖維である市販の人工毛髪カネカロン Tiara<sup>TM</sup>（鐘淵化学工業（株）製）と同様に、みの毛作製のミシン工程やコーミングによる毛切れはほとんど見られず、良好であった。また、カールセット後、カール形状を整えて光沢を観察したところ、自然な光沢がみられ、人毛に酷似していた。

#### 比較例1

実施例1で得られた共重合体を、水を含有しないDMFに溶解し、濃度23%に調整して紡糸原液を得た。この紡糸原液の粘度は280デシパスカル・秒であった。以下、実施例1と同様の方法で纖維を作製した。得られた纖維は、纖度55デシテックス、光沢コントラスト0.84、結節強度0.75cN/デシテックス、円形充実度0.78であった。

この纖維を用いてみの毛を作製し、櫛で梳いて毛切れを観察した結果、実施例1と同様に、みの毛作製のミシン工程やコーミングによる毛切れはほとんど見られなかった。しかし、カールセット後、カール形状を整えて光沢を観察したところ、光沢はダル感が強く白っぽいため、太さ感が実施例1で作製した纖維と同程度の纖度を有するにもかかわらず、それ以上の太さに強調されて目立ち、人工毛髪としては不適当であった。

#### 実施例2

アクリロニトリル57%、塩化ビニリデン40.8%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム2.2%からなる共重合体を、DMFに溶解し、さらに該共重合体100重量部に対して12重量

部の水を添加して混合溶解し、濃度29%に調整して紡糸原液を得た。紡糸原液の粘度は9.8デシパスカル・秒を示した。

この原液を、紡糸ノズル（孔径0.30mm、孔数112個）を通して、20℃の濃度5.8%DMF水溶液からなる凝固浴へ紡出した。ついで45℃の3.0%DMF水からなる浴へ導いて4倍に延伸し、さらに70℃の1.5%DMF水溶液からなる浴で1.1倍に延伸し、全延伸比を4.4倍とした。さらに、90℃の熱水で水洗と9%の緩和を行ない、工程油剤を付着させて145℃で乾燥させ、その後、0.26MPaの加圧水蒸気雰囲気下で緊張を保ったまま22%の緩和を行ない、全緩和率を29%とした。

得られた纖維は、纖度5.2デシテックス、光沢コントラスト0.94、結節強度1.06cN/デシテックス、円形充実度0.73を有していた。

この纖維でみの毛を作製した結果、実施例1と同様に、比較用の人工毛髪纖維と遜色なく、ミシン工程での毛切れはなく、得られたみの毛をコーミングしたが、毛切れや抜け毛もほとんど見らず良好であった。

#### 比較例2

アクリロニトリル51.5%、塩化ビニリデン48%、スチレンスルホン酸ナトリウム0.5%からなる共重合体をDMFに溶解し、水を該共重合体100部に対し12部添加して濃度29.5%に調整し、紡糸原液を得た。この原液の粘度は200デシパスカル・秒であった。この原液を紡糸ノズル（孔径0.22mm、孔数50個）を通して、実施例2と同様の方法で紡糸を行ない、纖維を得た。

得られた纖維は、纖度5.0デシテックス、光沢コントラストが0.79、結節強度0.97cN/デシテックスを有していた。この纖維を用いて、実施例1同様の方法で、みの毛を作製したところ、ミシン工程での毛切れはなく、また得られたみの毛をコーミングしても毛切れや抜け毛はほとん

どなかったが、外観は死に毛調の光沢となり、人工頭髪素材としては不適な品質であった。

### 実施例 3

実施例 2 で得られた加圧水蒸気雰囲気下で緩和処理したフィラメントを、さらに 190℃の熱風雰囲気下で緊張を保った状態で 1. 6 % 緩和し、合計 3 回の緩和を含めた全緩和率を 30 % とした。得られた繊維は、繊度 5 3 デシテックス、光沢コントラスト 0. 92、結節強度 1. 18 cN/デシテックスを有していた。

### 実施例 4

アクリロニトリル 56 %、塩化ビニリデン 42. 2 %、メタリルスルホン酸ナトリウム 1. 8 % からなる共重合体を、DMF に溶解し、さらに該共重合体 100 部に対して 17 部の水を添加して混合溶解し、濃度 26 % に調整して紡糸原液を得た。紡糸原液の粘度は 130 デシパスカル・秒を示した。

この原液を、紡糸ノズル（孔径 0. 30 mm、孔数 112 個）を通して、20℃の濃度 58 % DMF 水溶液からなる凝固浴へ紡出した。ついで 75℃ の 30 % DMF 水溶液からなる浴へ導いて 4 倍に延伸し、さらに 80℃ の 15 % DMF 水溶液からなる浴で 1. 1 倍に延伸し、全延伸比は 4. 4 倍とした。さらに、90℃ の熱水で水洗と 9 % の緩和を行ない、工程油剤を付着させて 145℃ で乾燥させ、その後、0. 26 MPa の加圧水蒸気雰囲気下で緊張を保ったまま 25 % の緩和を行ない、全緩和率を 32 % とした。

得られた繊維は、繊度 48 デシテックス、光沢コントラスト 0. 93、結節強度 1. 16 cN/デシテックス、円形充実度 0. 94 を有していた。

この繊維でみの毛を作製した結果、ミシン工程での毛切れは、実施例 1 同様に、比較用の市販の人工毛髪カネカロン Tiarra<sup>TM</sup>（鐘淵化学工

業（株）製）と遜色なく、得られたみの毛をコーミングしたが、毛切れや抜け毛もほとんど見られず、良好であった。

#### 実施例 5

実施例 4 で使用した共重合体を DMAc に溶解し、さらに該共重合体 100 部に対して 11 部の水を添加して混合溶解し、濃度 26 % に調整して紡糸原液を得た。紡糸原液の粘度は 210 デシパスカル・秒を示した。

この原液を、紡糸ノズル（孔径 0.30 mm、孔数 112 個）を通して、30 °C の濃度 50 % DMAc 水溶液からなる凝固浴へ紡出した。ついで 80 °C の熱水からなる浴へ導いて 4 倍に延伸し、さらに 85 °C の熱水からなる浴で 1.1 倍に延伸し、全延伸比を 4.4 倍とした。さらに、90 °C の熱水で水洗と 9 % の緩和を行ない、工程油剤を付着させて 145 °C で乾燥させ、その後、0.27 MPa の加圧水蒸気雰囲気下で緊張を保ったまま、30 % の緩和を行ない、全緩和率を 36 % とした。

得られた纖維は、纖度 55 デシテックス、光沢コントラスト 0.94、結節強度 1.10 cN/デシテックスを有していた。また、図 2 に示すように、纖維断面 1 は、ほぼ円形を有しており、円形充実度は 0.93 であった。

この纖維でみの毛を作製した結果、ミシン工程での毛切れは、実施例 1 同様に、比較用の市販の人工毛髪カネカロン Tiara<sup>TM</sup>（鐘淵化学工業（株）製）と遜色なく、得られたみの毛をコーミングしたが、毛切れや抜け毛もほとんど見られず、良好であった。また、カールセットは、表 3 に示したように、110 °C の熱セット条件下では、セット直後は 13.1 cm、1 週間後は 17.1 cm を示した。また、150 °C の熱セット条件下では、セット直後は 12.6 cm、1 週間後は 16.6 cm を示した。どちらの条件でもカール形状にタイト感が見られ、以下に記す比較例 6 より良好であった。

### 実施例 6

実施例 5 で得られた加圧水蒸気雰囲気下で緩和処理したフィラメントを、さらに、190℃の熱風雰囲気下で緊張を保った状態で1.3%緩和し、全緩和率を37%とした。得られた纖維は、纖度5.6デシテックス、光沢コントラスト0.94、結節強度1.36cN/デシテックスを有していた。

### 実施例 7

アクリロニトリル57%、塩化ビニリデン40.5%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム2.5%からなる共重合体を、該共重合体100部に対し12部の水を添加したDMFに溶解して攪拌・減圧脱泡を行ない、濃度29%に調整して紡糸原液を得た。紡糸原液の粘度は120デシパスカル・秒を示した。

この原液を、紡糸ノズル（孔径0.35mm、孔数50個）を通して、20℃の濃度60%DMF溶液からなる凝固浴へ紡出した。ついで45℃の30%DMF水溶液からなる浴へ導いて3倍に延伸し、さらに70℃の15%DMF水溶液からなる浴で1.7倍に延伸し、全延伸比を5.1倍とした。さらに、90℃の熱水で水洗と4%の緩和を行ない、工程油剤を付着させて145℃で乾燥させ、そののち、0.23MPaの加圧水蒸気雰囲気下で緊張を保ったまま、18%の緩和を行ない、全緩和率21%の緩和処理を施した。

得られた纖維は、纖度6.7dデシテックス、光沢コントラスト0.96、結節強度0.76cN/デシテックス、円形充実度0.74を有していた。

この纖維でみの毛を作製した結果、比較として用いた人工毛髪纖維である市販のカネカロン Tiara<sup>TM</sup>（鐘淵化学工業（株）製）と同様に、ミシン工程での毛切れはなく、得られたみの毛をコーミングしたが、毛切れや抜け毛はほとんど見られなかった。

### 実施例 8

アクリロニトリル 58%、塩化ビニリデン 40%、メタリルスルホン酸ナトリウム 2%からなる共重合体を、DMAc に溶解し、水を該共重合体 100 部に対して 11 部さらに添加して濃度 28% に調整し、紡糸原液を得た。この原液の粘度は 360 デシパスカル・秒であった。

この原液を、紡糸ノズル（孔径 0.30 mm、孔数 50 個）を通して、20°C の濃度 58% DMAc 水溶液からなる凝固浴へ紡出した。ついで 75°C の濃度 30% DMF 水溶液からなる浴へ導いて 4 倍に延伸し、さらに 80°C の濃度 15% DMF 水溶液からなる浴で 1.1 倍に延伸し、全延伸比を 4.4 倍とした。さらに 90°C の熱水浴で水洗と 4% の緩和をかけ、油剤槽で紡糸油剤を付与して、130°C 続いて 160°C の熱風乾燥機へ導いて乾燥させた。得られた纖維は、その後、0.1 MPa の加圧水蒸気雰囲気下で緊張を保ったまま、10% の緩和処理を施し、全緩和率 14% の緩和とした。

得られた纖維は、纖度 55 デシテックス、光沢コントラスト 0.93、結節強度 0.43 cN/デシテックスを有していた。

この纖維のみの毛を作製したところ、ミシン工程での毛切れが多く、得られたみの毛を幅 30 cm に切って束ね、コーミングしても、やはり毛切れや抜け毛が目立ったが、カールセットしたみの毛の外観は自然な光沢が見られ、人毛に酷似していた。

### 実施例 9

アクリロニトリル 57%、塩化ビニリデン 41%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム 2% からなる共重合体を DMF に溶解し、さらに該共重合体 100 部に対して 12 部の水を添加して混合溶解し、濃度 29% に調整して紡糸原液を得た。紡糸原液の粘度は 100 デシパスカル・秒を示した。

この原液を、スリット形状がY型の紡糸ノズル（スリット部1個の面積0.096 mm<sup>2</sup>、孔数50個）を通して、20℃、濃度58%DMF水からなる凝固浴へ紡出した。ついで45℃の30%DMF水溶液からなる浴へ導いて2倍に延伸し、さらに70℃の15%DMF水溶液からなる浴で1.5倍に延伸した。さらに、90℃の熱水で水洗と4%の緩和を行ない、工程油剤を付着させて145℃で乾燥および2倍の延伸行ない、各延伸操作を乗じた全延伸比を6倍とした。そののち、0.26 MPaの加圧水蒸気雰囲気下で緊張を保ったまま、25%の緩和を行ない、2回の緩和による全緩和を28%とした。

得られた纖維の断面形状はノズルスリット形状の相似形であるY型を有していた。また、物理特性は、纖度48デシテックス、光沢コントラスト0.95、結節強度1.0 cN/デシテックスであった。

この纖維でみの毛を作製した結果、実施例1と同様に、比較用の市販の人工毛髪力ネカロン Tiara<sup>TM</sup>（鐘淵化学工業（株）製）と遜色なくミシン工程での毛切れはなく、得られたみの毛を幅30cmに切って束ね、コーミングしたが、毛切れや抜け毛もほとんど見られず、良好であった。

### 比較例3

アクリロニトリル51.5%、塩化ビニリデン48%、スチレンスルホン酸ナトリウム0.5%からなる共重合体を、DMFに溶解し、さらに水を該共重合体100部に対して10部添加して混合攪拌し、減圧脱泡を行なって濃度29.5%に調整し、紡糸原液を得た。この原液の粘度は180デシパスカル・秒であった。

この原液を、紡糸ノズル（孔径0.30mm、孔数50個）を通して、20℃の濃度60%DMF水溶液からなる凝固浴へ紡出した。ついで45℃の30%DMF水溶液からなる浴へ導いて3倍に延伸し、さらに70℃の15%DMF水溶液からなる浴で1.7倍に延伸し、全延伸比を5.1

倍とした。その後、工程油剤を付着させて、130℃続いて160℃の熱風乾燥機で乾燥させ、その後、0.1 MPaの加圧水蒸気雰囲気下で緊張を保ったまま、10%の緩和処理を施した。

得られた纖維は、纖度5.6デシテックス、光沢コントラスト0.81、結節強度0.32cN/デシテックスを有していた。この纖維を用いて、実施例1と同様の方法で、みの毛を作製したところ、ミシン工程での毛切れが多く、得られたみの毛をコーミングしても、やはり毛切れや抜け毛が目立ち、しかも外観は死に毛調の光沢となり、人工頭髪素材としては不適な品質であった。

#### 比較例4

アクリロニトリル57.5%、塩化ビニリデン40.5%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム2%からなる共重合体を、DMFに溶解し、減圧脱泡を行なって濃度29%に調整し、紡糸原液を得た。この原液の粘度は9.2デシパスカル・秒であった。

この原液を、紡糸ノズル（孔径0.25mm、孔数50個）を通して、20℃の濃度5.8%DMF水溶液からなる凝固浴へ紡出した。ついで45℃の3.0%DMF水溶液からなる浴へ導いて4倍に延伸し、さらに70℃の1.5%DMF水からなる浴で1.1倍に延伸し、全延伸比を4.4倍とした。さらに90℃の熱水で水洗し、その後、工程油剤を付着させて、130℃続いて160℃の熱風乾燥機で乾燥させた。その後、0.1 MPaの加圧水蒸気雰囲気下で緊張を保ったまま、10%の緩和処理を施した。

得られた纖維は、纖度5.4デシテックス、光沢コントラスト0.83、結節強度0.36cN/デシテックスを有していた。図4に示すように、纖維端面1は、円形ではあるものの、光沢や結節強度などの纖維物性に不利となるマイクロポイドが多く見られた。円形充実度は0.91であった。

この纖維を用いて、実施例1と同様の方法で、みの毛を作製したところ、ミシン工程での毛切れが多く、得られたみの毛を幅30cmに切って束ね、コーミングしても、やはり毛切れや抜け毛が目立ち、しかも外観は死に毛調の光沢となり、人工頭髪素材としては不適な品質であった。

#### 比較例5

アクリロニトリル56%、塩化ビニリデン42.2%、メタリルスルホン酸ナトリウム1.8%からなる共重合体を、DMAcに溶解し、濃度26%に調整して紡糸原液を得た。紡糸原液の粘度は190デシパスカル・秒を示した。

この原液を、紡糸ノズル（孔径0.30mm、孔数112個）を通して、20℃の濃度50%DMAc水溶液からなる凝固浴へ紡出した。ついで80℃の熱水からなる浴へ導いて3.2倍に延伸し、さらに90℃の熱水からなる浴で1.5倍に延伸し、工程油剤を付着させて145℃で乾燥させ、ついで95℃の飽和水蒸気雰囲気中で1.5倍の延伸を行なって、各延伸操作を乗じた全延伸比を7.2倍とした。その後、乾熱温度110℃に設定した雰囲気下へ加圧水蒸気を吹き込み、緊張を保ったまま25%の緩和を行なって乾燥させた。

得られた纖維は、纖度52デシテックス、光沢コントラスト0.86、結節強度0.82cN/デシテックス、円形充実度0.84を有していた。

この纖維でみの毛を作製した結果、実施例1と同様に、みの毛作製のミシン工程での毛切れはなく、得られたみの毛をコーミングしたが、毛切れや抜け毛もほとんど見られなかつたが、光沢が不足し、人工毛髪としては不適な素材であった。

#### 比較例6

アクリロニトリル51.5%、塩化ビニリデン48%、スチレンスルホン酸ナトリウム0.5%からなる共重合体を、アセトンに溶解して濃度

29. 5 %に調整し、紡糸原液を得た。この原液の粘度は6.2デシパスカール・秒であった。

この原液を、紡糸ノズル（孔径0.30mm、孔数50個）を通して、20℃の濃度18%アセトン水溶液からなる凝固浴へ紡出した。ついで55℃の5%アセトン水溶液からなる浴へ導いて1.5倍に延伸し、さらに65℃の温水からなる水洗浴を通し、工程油剤を付着させて120℃で乾燥させた。続いて同温度で2.5倍に延伸して全延伸比を3.8倍とした。その後、150℃で5%、さらには190℃の過熱水蒸気で5%緩和を行ない、全緩和率10%の緩和処理を行なった。

得られた纖維は、纖度5.6デシテックス、光沢コントラスト0.97、結節強度0.45cN/デシテックスを有していた。図3に示すように、纖維断面1は、大部分がC型に近い不定形断面を有しており、円形充実度は0.71であった。

この纖維を用いて、実施例1と同様の方法で、みの毛を作製したところ、ミシン工程での毛切れが多く、得られたみの毛をコーミングしても、やはり毛切れや抜け毛が目立った。また、カールセットは、表3に示したように、110℃の熱セット条件下では、セット直後は17.7cm、1週間後は20.3cmを示した。150℃でのカールセットは縮れが多く発生したため、130℃でのカールセットを行なった結果、セット直後は17.3cm、1週間後は19.8cmを示した。

表 1

スルホン酸基含有 ビニル単量体	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5		実施例 6		実施例 7		実施例 8		実施例 9	
	スチレンス ルホン酸 ナトリウム	2-アクリ ルアミド- 2-メチル プロパンス ルホン酸ナ トリウム	2-アクリ ルアミド- 2-メチル プロパンス ルホン酸ナ トリウム	2-アクリ ルアミド- 2-メチル プロパンス ルホン酸ナ トリウム	メタリルス ルホン酸ナ トリウム													
共重合量 (%)	1.5	2.2	2.2	2.2	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	2.5	2	2	2	2	
溶剤	DMF	DMF	DMF	DMF	DMAc	DMF												
水添加量 (部)	10	12	12	12	17	11	11	11	11	12	12	11	11	11	11	11	12	
浴中延伸比 (倍)	4.05	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	5.1	4.4	4.4	4.4	4.4	3	
乾燥後延伸比 (倍)	1.5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	
全延伸比 (倍)	6.1	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	5.1	4.4	4.4	4.4	4.4	6	
熱水または飽和 水蒸気緩和率 (%)	0	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	4	4	4	4	4	4	
過熱または加圧 水蒸気緩和率 (%)	24	22	22	25	30	30	30	30	30	30	30	18	10	10	10	10	25	
熱風緩和率 (%)	0	0	1.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
全緩和率 (%)	24	29	30	32	36	37	37	37	37	37	37	21	14	14	14	14	28	
織度 (デシテックス)	55	52	53	48	55	56	56	55	56	56	56	67	55	55	55	55	55	
光沢コントラスト	0.90	0.94	0.92	0.93	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.96	0.93	0.93	0.93	0.93	0.95	
結節強度 (cN/デシテックス)	0.77	1.06	1.18	1.16	1.10	1.36	1.36	1.10	1.10	1.10	1.10	0.76	0.43	0.43	0.43	0.43	1.0	

表 2

スルホン酸基含有 ビニル単量体	比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4		比較例 5		比較例 6	
	スチレンスル ホン酸ナトリ ウム	スチレンスル ホン酸ナトリ ウム	スチレンスル ホン酸ナトリ ウム	スチレンスル ホン酸ナトリ ウム	2-アクリル アミド-2- メチルプロパン 酸ナトリウム	2-アクリル アミド-2- メチルプロパン 酸ナトリウム	メタリスル ホン酸ナトリ ウム	メタリスル ホン酸ナトリ ウム	DMAC	DMAC	アセトン	アセトン
共重合量 (%)	1.5	0.5	0.5	0.5	2.2	2.2	1.8	1.8	0.5	0.5		
溶剤	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF	DMAC	DMAC		
水添加量 (部)	0	12	10	0	0	0	0	0	0	0		
浴中延伸比 (倍)	4.05	4.4	5.1	4.4	4.4	4.4	4.8	4.8	1.5	1.5		
乾燥後延伸比 (倍)	1.5	1	1	1	1	1	1.5	1.5	2.5	2.5		
全延伸比 (倍)	6.1	4.4	5.1	4.4	4.4	4.4	7.2	7.2	3.8	3.8		
熱水または飽和 水蒸気緩和率 (%)	0	9	0	0	0	0	25	25	0	0		
過熱または加圧 水蒸気緩和率 (%)	24	22	10	10	10	10	0	0	5	5		
熱風緩和率 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	5	5		
全緩和率 (%)	24	29	10	10	10	10	25	25	10	10		
繊度 (デシテックス)	55	50	56	54	54	52	52	52	56	56		
光沢コントラスト	0.84	0.79	0.81	0.83	0.83	0.86	0.86	0.86	0.97	0.97		
結節強度 (cN/デシテックス)	0.75	0.97	0.32	0.36	0.36	0.82	0.82	0.82	0.45	0.45		

表 3

		実施例5		比較例6	
カールセット温度 (°C)		110	150	110	130
カール状態 での毛束長 (cm)	カールセット直後	13.1	12.6	17.7	17.3
	1時間後	14.6	14.4	18.5	18.1
	1日後	16.1	15.8	19.4	19.1
	1週間後	17.1	16.6	20.3	19.8

## 産業上の利用可能性

本発明で得られる人工毛髪は、アクリロニトリルと塩化ビニリデンから得られる特定のアクリル系重合体を組成とした纖維からなり、加工性が改良されているため、従来のアクリロニトリルと塩化ビニルからなるアクリル系重合体からなる纖維と同様の商品特性を有し、ウィッグやツーペをはじめ、ヘアピース、ウィービング、エクステンションやブレードなどの頭髪用途に適する素材となり得る。

## 請求の範囲

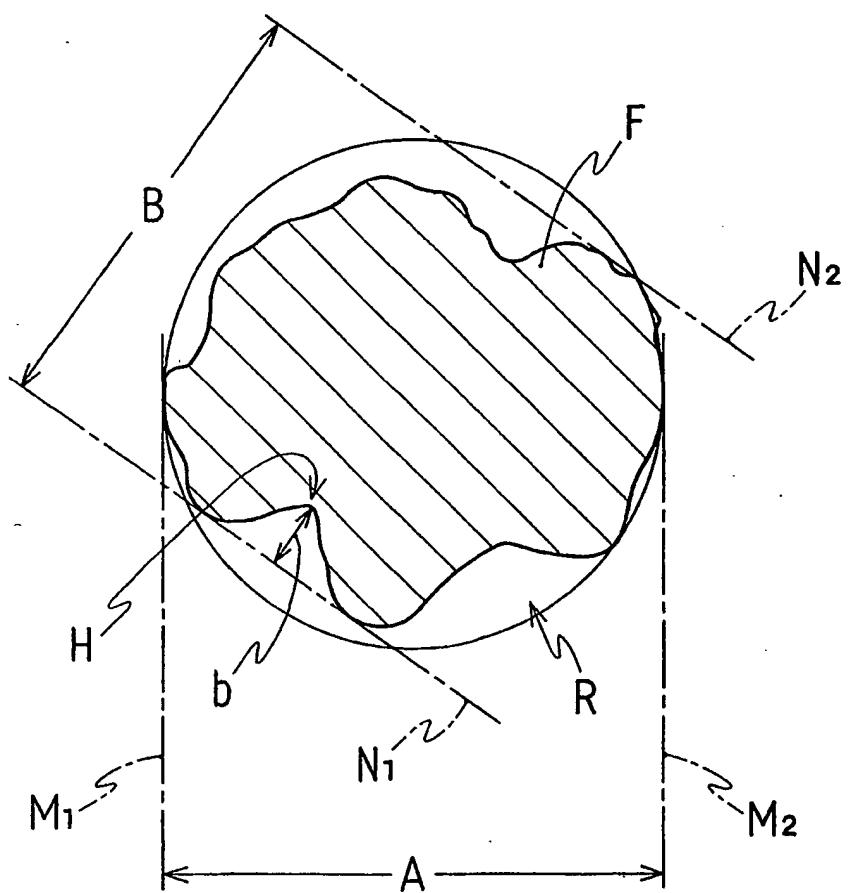
1. アクリロニトリル40～74重量%、塩化ビニリデン25～59重量%、および、これらと共に重合可能なスルホン酸基含有ビニル単量体1～5重量%からなるアクリル系重合体から得られる繊維からなり、繊維の光沢コントラストが0.88以上であり、かつ単繊維の平均繊度が30～100デシックスである人工毛髪。
2. 繊維の結節強度が0.5cN/デシックス以上である請求の範囲第1項記載の人工毛髪。
3. 繊維が、良溶媒を用いた湿式紡糸法により得られるものである請求の範囲第1項記載の人工毛髪。
4. 繊維が、良溶媒を用いた湿式紡糸法により得られるものである請求の範囲第2項記載の人工毛髪。
5. 良溶媒が、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびジメチルスルホキシドよりなる群から選択された少なくとも1種である請求の範囲第3項記載の人工毛髪。
6. 良溶媒が、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびジメチルスルホキシドよりなる群から選択された少なくとも1種である請求の範囲第4項記載の人工毛髪。
7. アクリロニトリル40～74重量%、塩化ビニリデン25～59重量%、および、これらと共に重合可能なスルホン酸基含有ビニル単量体1～5重量%からなるアクリル系重合体と、良溶剤とからなる重合体溶液に、該重合体重量100重量部に対し3～25重量部の水を含有してなる紡糸原液を調製する工程、該紡糸原液を湿式紡糸により繊維化する工程、繊維を全延伸比が2.5～12倍となるように延伸処理する工程、および、繊維を全緩和率が15%以上となるように緩和処理する工程からな

る人工毛髪の製造法。

8. 2回以上に分割して緩和処理する請求の範囲第7項記載の人工毛髪の製造法。
9. 繊維を乾燥させたのち、加圧および／または過熱状態にある水蒸気雰囲気下で緩和処理する請求の範囲第7項記載の人工毛髪の製造法。
10. 繊維を乾燥させたのち、加圧および／または過熱状態にある水蒸気雰囲気下で緩和処理する請求の範囲第8項記載の人工毛髪の製造法。
11. 水蒸気雰囲気下の温度が120～200℃である請求の範囲第9項記載の人工毛髪の製造法。
12. 水蒸気雰囲気下の温度が120～200℃である請求の範囲第10項記載の人工毛髪の製造法。

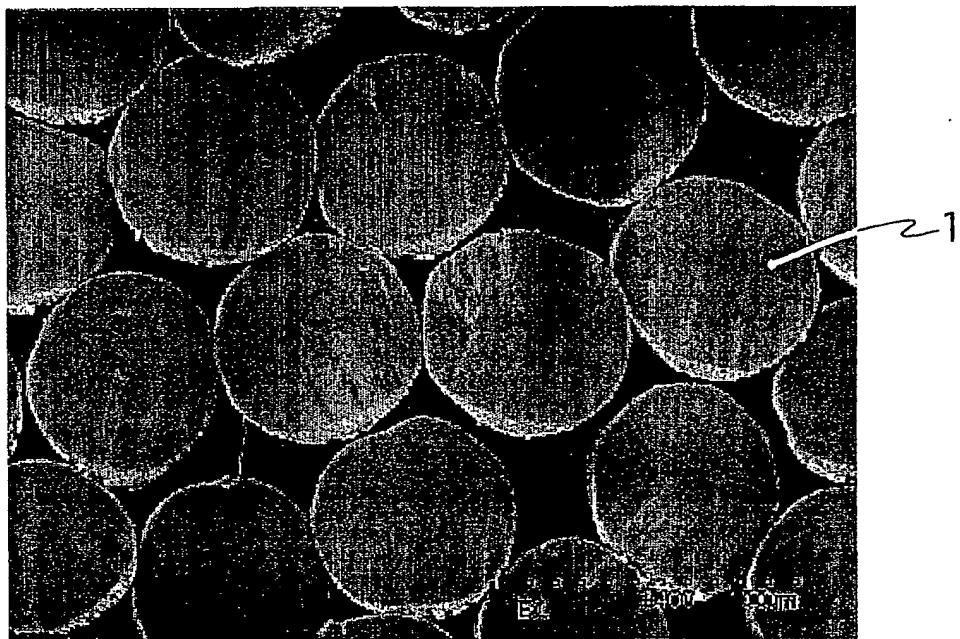
1/4

FIG. 1



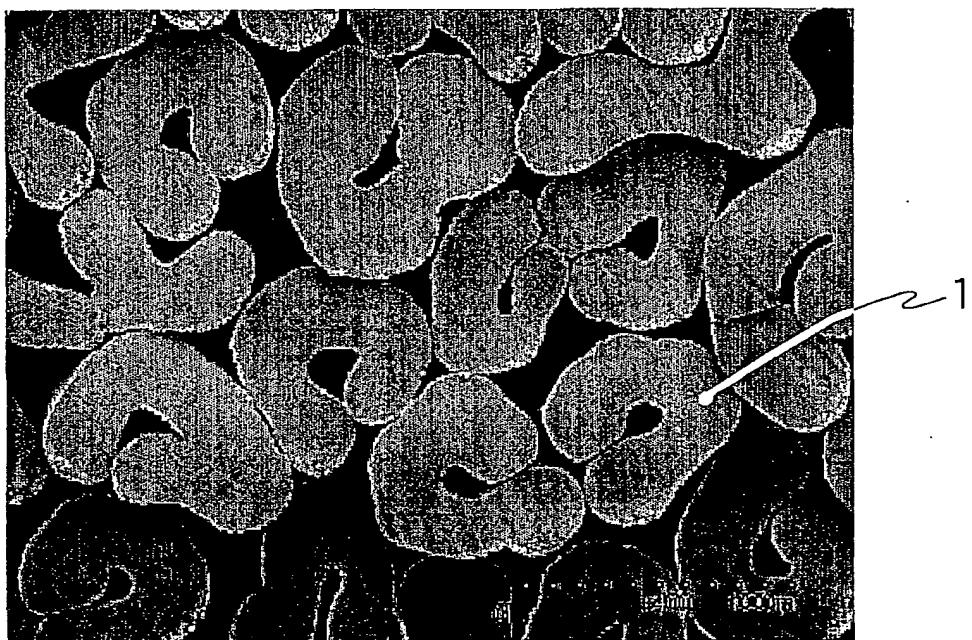
2/4

FIG. 2



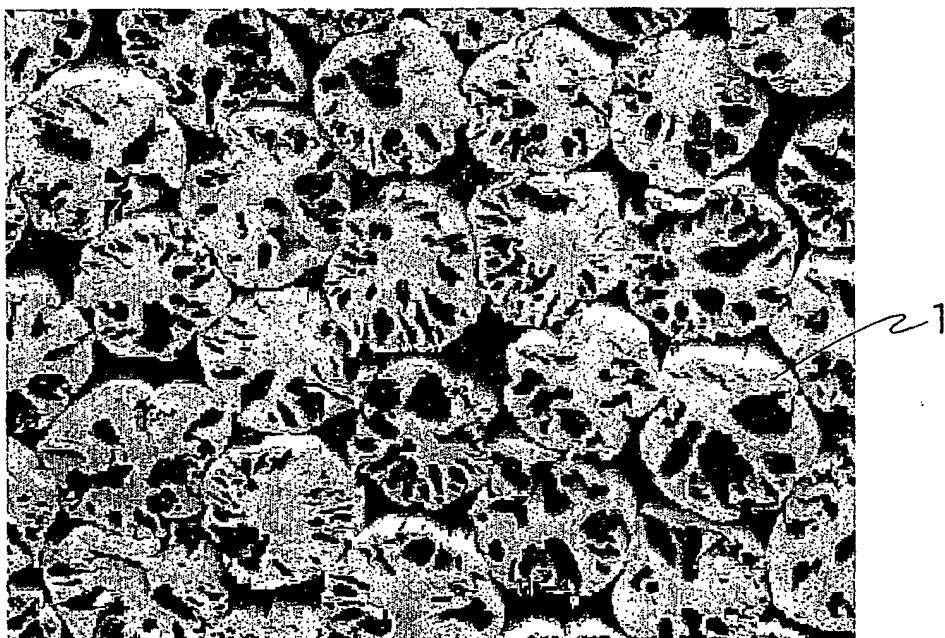
3/4

FIG. 3



4 / 4

FIG. 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00543

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> D01F6/38, 6/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D01F6/38, 6/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 47-32129, A (Toray Industries, Inc.),	1-6
A	14 November, 1972 (14.11.72), Claims (Family: none)	7-12
X	EP, 292907, A2 (Kanegafuchi Kagaku Kougyou K.K.),	1,3,4
A	30 November, 1988 (30.11.88), Claims & JP 63-290595 A	2,5-12
X	JP, 1-148806, A (Kaneka Corp.),	1,3,4
A	12 June, 1989 (12.06.89), Claims (Family: none)	2,5-12
X	JP, 55-158322, A (Kaneka Corp.),	1,3,4
A	09 December, 1980 (09.12.80), Claims (Family: none)	2,5-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 March, 2002 (18.03.02)

Date of mailing of the international search report  
26 March, 2002 (26.03.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.C17D01F6/38, 6/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.C17D01F6/38, 6/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 47-32129 A (東レ株式会社) 1972.11.1 4, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6 7-12
X A	EP 292907 A2 (KANEKA KAGAKU KOUGYOU KABUSHI KI KAISHA) 1988.11.30, 特許請求の範囲 & JP 63 -290595 A	1, 3, 4 2, 5-12
X A	JP 1-148806 A (鐘淵化学工業株式会社) 1989. 06.12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3, 4 2, 5-12

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論  
の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

18.03.02

## 国際調査報告の発送日

26.03.02

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4S 8416



電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X A	JP 55-158322 A (鐘淵化学工業株式会社) 1980.12.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3, 4 2, 5-12